Статья поступила в редакцию 11.11.2015,
доработана 22.11.2016

УДК 006.9:53.089.68:635.345
DOI 10.20915/2077-1177-2016-0-3-21-31

АТТЕСТАЦИЯ СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА ПРЕДПРИЯТИЯ СОСТАВА КАПУСТЫ ПЕКИНСКОЙ НА СОДЕРЖАНИЕ СЕЛЕНА, АЗОТА, ФОСФОРА И КАЛИЯ

Чупахин Д.А., Орлова В.А., Карпов Ю.А.

Актуальность исследования. *Для обеспечения оперативного контроля правильности и прецизионности результатов определения элементного состава в продовольственном сырье и продуктах питания необходим стандартный образец состава, имеющий установленные метрологические характеристики, включающие в себя аттестованное значение и границу погрешности (расширенную неопределенность).*
Цель работы: *создание стандартного образца состава продовольственной культуры на содержание селена, азота, фосфора и калия.*
Методы исследования. *Определение селена в образцах проводили гидридным атомно-абсорбционным методом, азота – фотометрическим методом, фосфора – фотометрическим методом, калия – пламенно-фотометрическим методом. Установление метрологических характеристик стандартного образца проводили в соответствии с МИ 3174–2009 и Р 50.2.058–2007.*
Результаты. *По результатам исследований разработан стандартный образец предприятия состава капусты пекинской с аттестованным содержанием элементов и расширенной неопределенностью: для селена – 0,044 ± 0,017 мг/кг; для азота – 4,09 ± 0,27 %; для фосфора – 0,69 ± 0,14 %; для калия – 2,87 ± 0,22 %.*

Ключевые слова: стандартный образец предприятия, оценка неопределенности, селен, азот, фосфор, калий.

Ссылка при цитировании: *Чупахин Д.А., Орлова В.А., Карпов Ю.А.* Аттестация стандартного образца предприятия состава капусты пекинской на содержание селена, азота, фосфора и калия // Стандартные образцы. 2016. № 3. С. 21–31. DOI 10.20915/2077-1177-2016-0-3-21-31.

Авторы:

ЧУПАХИН Д.А.
ФГБОУ ВО «МГУТУ имени К.Г. Разумовского (ПКУ)»
Российская Федерация, 109004, Москва,
ул. Земляной Вал, 73
E-mail: dachupahin@yandex.ru

ОРЛОВА В.А.
Профессор ФГБОУ ВО «МГУТУ имени
К.Г. Разумовского (ПКУ)», д-р хим. наук

КАРПОВ Ю.А.
Руководитель отделения качества и аналитики
института ГИРЕДМЕТ, профессор кафедры
сертификации и аналитического контроля МИСиС,
д-р хим. наук, профессор, академик РАН

Используемые сокращения
АТФ – аденозинтрифосфорная кислота
АДФ – аденозиндифосфорная кислота
СО – стандартный образец
СОП – стандартный образец предприятия
МВИ – методика выполнения измерений

Введение

Контроль за содержанием селена (Se), азота (N), фосфора (P) и калия (K) в продовольственном сырье и продуктах питания является чрезвычайно важной задачей для современной аналитической химии и должен стать неотъемлемым показателем качества и безопасности продукции. При этом неотъемлемой частью обеспечения качества аналитических работ является использование стандартных образцов (СО) различного состава, аттестованных на содержание макро- и микроэлементов [1]. СО должны иметь установленные метрологические характеристики, включающие в себя аттестованное значение, границу погрешности и/или расширенную неопределенность аттестованного значения СО [2].

Для обеспечения в аналитической лаборатории предприятия оперативного контроля точности (правильности и прецизионности) результатов определения элементного состава при анализе продовольственного сырья и продуктов питания необходимо иметь СО предприятия (СОП), которые должны быть близкими по составу и величине определяемого компонента к исследуемым рядовым образцам [3].

С учетом современных требований к стандартным образцам, используемых при проведении определений элементного состава, разработку СОП необходимо проводить в соответствии с правилами Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии [4].

В 2013–2014 годах нами проведены исследования на тему «Разработка стандартного образца предприятия состава капусты пекинской с аттестованным содержанием селена». Результаты исследований изложены в статье [5]. Настоящая работа является продолжением предыдущей, в нее включены исследования по аттестации данного СОП на содержание как селена, так и азота, фосфора и калия с нормированным значением неопределенности.

Цель исследований – создать стандартный образец предприятия для оценки точности результатов определения селена, азота, фосфора и калия в продовольственном сырье. Для выполнения этой цели были поставлены следующие задачи:

1) проведение мелкоделяночного полевого опыта с внесением селената натрия под продовольственную культуру в виде некорневой подкормки;

2) подготовка исходного материала продовольственной культуры для разработки СОП;

3) установление аттестованного значения массовой доли селена, азота, фосфора, калия и неопределенности аттестованного значения.

Экспериментальная часть

Подготовку СОП проводили в соответствии с техническим заданием. Исходным материалом послужила продовольственная культура – капуста пекинская гибрида F_1 «Ника» Brassica rapa ssp. Pekinensis (Lour.). Выращивание капусты пекинской производили на почве с высоким содержанием азота (85 мг/кг), средней обеспеченностью подвижных форм фосфора (85 мг/кг) и калия (68 мг/кг) [6]. Отбор проводили в несколько этапов в виде многократной выемки капусты пекинской. Материал для СОП имеет одинаковый ботанический состав, условия выращивания, фазу уборки, технологию заготовки, условия и сроки хранения. Масса отобранного исходного единичного материала составляла не менее 1 кг (без учета первоначальной влаги). Отобранный материал герметично упаковывали в полиэтиленовые емкости, внутрь вкладывали этикетку с номером и наименованием образца. Отобранный материал доставляли в лабораторию в день отбора образцов или на следующий день, или осуществляли хранение (не более недели) при температуре +4…+10 °С, используя холодильник.

Подготовку (измельчение, сушка, усреднение) проводили в соответствии с методическими указаниями [7]. С кочанов капусты пекинской удаляли внешние кроющие листья, не используемые в пищу. Кочаны измельчали на дольки размером от 1 до 5 см и сушили при температуре не более 40 ± 2°С в сушильном шкафу с принудительной вентиляцией. Затем образцы охлаждали в течение часа на лабораторном столе и взвешивали. Процедуру проводили до момента, когда масса образцов между 1-м и 2-м взвешиванием не превышала 0,5 % массы высушенной и охлажденной пробы.

Высушенные образцы размалывали на ножевой мельнице с тонкостью помола 0,5 мм. Затем воздушно-сухой размолотый материал просеивали через сито на стол, покрытый полиэтиленовой пленкой. Исходный материал тщательно перемешивали (усредняли) не менее 20 раз и методом квартования делили на части для дальнейшей фасовки. Расфасовку подготовленного исходного материала проводили сразу после усредне-

ния. Пробы массой около 200 г брали в виде разовой выемки химическими стаканами и затем помещали в герметичную тару.

Установление аттестованного значения массовой доли селена, азота, фосфора и калия в СОП состава капусты пекинской (далее СОП) проводили в соответствии с [8]. Для этого выполнили по 20 определений каждого элемента (табл. 1).

Определение селена проводили гидридным атомно-абсорбционным методом на спектрометре AAS Vario 6 (Analytik Jena AG, Германия) по [9], азота – фотометрическим методом по [10], фосфора – фотометрическим методом на фотометре КФК (Россия) по [11], калия – пламенно-фотометрическим методом на пламенном фотометре ФПА (Россия) по [12].

Среднее значение содержания селена в капусте пекинской из n = 20 результатов измерений составило 0,044 мг/кг, азота – 4,09 %, фосфора – 0,69 % и калия – 2,87 % соответственно.

Определили критический диапазон $CR_{0,95} = f(n) \cdot \sigma_{I(z)}$ для каждого элемента, где $\sigma_{I(z)}$ – стандартное отклонение повторяемости методики измерений (МВИ) в условиях промежуточной прецизионности (для селена $\sigma_{I(z)}$ = 0,009, азота $\sigma_{I(z)}$ = 0,13, фосфора $\sigma_{I(z)}$ = 0,07 и калия $\sigma_{I(z)}$ = 0,10); $f(n)$ – функция для значений n (f(20) = 5,0). Для селена критический диапазон составляет 0,045, для азота – 0,65,

Таблица 1

Результаты измерений массовой доли селена, азота, фосфора и калия в СОП (n = 20, J = 2, P = 0,95)

№ результата измерений, i	Массовая доля селена (Se), азота (N), фосфора (P) и калия (K)			
	Селен Se, мг/кг	Азот N, %	Фосфор P, %	Калий K, %
1	0,045 ± 0,002	4,10 ± 0,05	0,70 ± 0,01	2,83 ± 0,03
2	0,051 ± 0,003	4,14 ± 0,01	0,67 ± 0,002	2,92 ± 0,05
3	0,042 ± 0,002	4,03 ± 0,08	0,70 ± 0,01	2,90 ± 0,03
4	0,043 ± 0,005	4,10 ± 0,04	0,71 ± 0,01	2,83 ± 0,04
5	0,052 ± 0,002	4,10 ± 0,05	0,69 ± 0,02	2,84 ± 0,02
6	0,036 ± 0,001	4,12 ± 0,03	0,71 ± 0,01	2,79 ± 0,01
7	0,051 ± 0,002	4,07 ± 0,09	0,71 ± 0,01	2,91 ± 0,04
8	0,049 ± 0,004	4,09 ± 0,09	0,70 ± 0,01	2,90 ± 0,03
9	0,037 ± 0,001	4,12 ± 0,02	0,70 ± 0,02	2,93 ± 0,06
10	0,039 ± 0,002	4,12 ± 0,03	0,71 ± 0,003	2,82 ± 0,05
11	0,041 ± 0,005	3,97 ± 0,11	0,68 ± 0,01	2,81 ± 0,05
12	0,046 ± 0,004	4,12 ± 0,06	0,68 ± 0,02	2,91 ± 0,04
13	0,051 ± 0,003	4,11 ± 0,06	0,69 ± 0,02	2,93 ± 0,06
14	0,042 ± 0,004	4,14 ± 0,05	0,71 ± 0,003	2,82 ± 0,05
15	0,041 ± 0,004	4,11 ± 0,08	0,71 ± 0,02	2,81 ± 0,05
16	0,041 ± 0,005	4,10 ± 0,05	0,70 ± 0,01	2,91 ± 0,04
17	0,051 ± 0,001	4,10 ± 0,04	0,69 ± 0,03	2,92 ± 0,05
18	0,041 ± 0,002	3,93 ± 0,005	0,67 ± 0,02	2,85 ± 0,04
19	0,038 ± 0,003	4,09 ± 0,01	0,68 ± 0,01	2,83 ± 0,04
20	0,050 ± 0,004	4,07 ± 0,001	0,68 ± 0,001	2,88 ± 0,01
среднее $\overline{y}$	**0,044**	**4,09***	**0,69**	**2,87**
s_y	0,005	0,054	0,013	0,046
$y_{i(\text{макс})} - y_{i(\text{мин})}$	0,015	0,22	0,04	0,14
u_{prec}	0,0012	0,012	0,003	0,010

* По данным [13], содержание азота в капусте пекинской, выращиваемой на дерново-подзолистой высокоокультуренной почве, может достигать 6,2 %.

для фосфора – 0,35 и для калия – 0,50. Диапазон результатов измерений ($R = Y_{i(\text{макс})} - Y_{i(\text{мин})}$) для селена составил 0,015, что меньше 0,045, для азота – 0,22, что меньше 0,65, для фосфора – 0,04, что меньше 0,35, и калия – 0,14, что меньше 0,50, соответственно, то есть выполняется неравенство $R_i \le CR_{0,95}(n)$, следовательно, все результаты определений селена, азота, фосфора и калия в СОП считаются приемлемыми и используются для оценки аттестованного значения. Аттестованное значение массовой доли элементов в СОП оценивали как среднее арифметическое значение, равное для селена 0,044 мг/кг, для азота – 4,09 %, для фосфора – 0,69 %, для калия – 2,87 %.

Для каждого элемента вычислили стандартную неопределенность от прецизионности (u_{prec}) в соответствии с [8] по формуле: $u_{prec} = S_y/\sqrt{n}$, где: S_y – стандартное отклонение; n – число измерений (табл. 1).

Для установления величины интервала аттестованного значения массовой доли селена, азота, фосфора и калия в СОП (граница неопределенности) провели расчет расширенной неопределенности (U) СОП в соответствии с [14] по формуле:

$$\overline{Y} \pm U = \overline{Y} \pm k \cdot u_c(\overline{Y}),$$

где k – коэффициент охвата = 1,65, что соответствует P = 0,95 по [15];

$u_c(\overline{Y})$ – суммарная неопределенность;

$\overline{Y}$ – среднее арифметическое значение результатов измерения массовой доли элемента.

Для определения ***суммарной неопределенности*** СОП по формуле

$$u_c(\overline{Y}) = \sqrt{u_{char}^2 + u_h^2 + u_{stab}^2}$$

использовали u_{char} – неопределенность от способа установления аттестованного значения СО, u_h – стандартную неопределенность от неоднородности, u_{stab} – стандартную неопределенность от нестабильности.

Оценку ***неопределенности от способа установления аттестованного значения СОП*** провели в соответствии с [14] по формуле:

$$u_{char} = \sqrt{\sigma_\Theta^2 + \frac{s_{I(o)}^2}{p} + \frac{s_r^2}{p^2 n}},$$

где $s_{I(o)}$ – стандартное отклонение промежуточной прецизионности, обусловленное различием между операторами;

p – число операторов (уровней промежуточной прецизионности);

n – число измерений каждого оператора в условиях промежуточной прецизионности;

s_r – стандартное отклонение результатов измерений элемента в СОП из p = 2, n = 8 (табл. 2);

σ_Θ – стандартная неопределенность систематического смещения результатов измерений для лаборатории (для селена σ_Θ = 0,009, азота σ_Θ = 0,13, фосфора σ_Θ = 0,08 и калия σ_Θ = 0,11).

Вычислили стандартное отклонение результатов измерений элементов в СОП $s_r = \sqrt{\frac{\sum S_{rj}^2}{p}}$ и стандартное отклонение промежуточной прецизионности, обусловленное различием между операторами $s_{I(0)} = \sqrt{\sum (y_i - \overline{\overline{y}})^2 - \frac{S_r}{n}}$.

Сравнили s_r со стандартным отклонением повторяемости σ_r (для селена равное 0,008, для азота 0,12, для фосфора 0,07 и калия 0,10) по критерию *хи*-квадрат, проверив неравенство:

$$\frac{S_r^2}{\sigma_r^2} \le \frac{x_{0.95}^2(v)}{v},$$

где $x^2_{0,95}(v)$ – квантиль x^2-распределения, равен 23,685 по [14];

v – число степеней свободы ($v = p(n-1) = 2\,(8-1) = 14$).

Для каждого элемента неравенство выполняется, следовательно, повторяемость результатов определения элементов для двух операторов (уровней промежуточной прецизионности) удовлетворительна. Для дальнейшей обработки принимаем результаты, полученные на всех уровнях. Сравнили $s_{I(o)}$ и стандартное отклонение промежуточной прецизионности $\sigma_{I(o)}$, равное 0,009 для селена, 0,13 для азота, 0,055 для фосфора и 0,011 для калия по критерию *хи*-квадрат в соответствии с [13], проверив неравенство:

$$\frac{s_{I(o)}^2 - \left(1 - \frac{1}{n}\right)s_r^2}{\sigma_{I(o)} - \left(1 - \frac{1}{n}\right)\sigma_r^2} \le \frac{x_{0.95}^2(v)}{v},$$

где $x^2_{0,95}(v)$ = 3,841;

v – число степеней свободы ($v = p - 1 = 2 - 1 = 1$).

Для селена, азота, фосфора и калия неравенство выполняется, так как значения 2,12; 3,65; 0,95 и 2,51 соответственно меньше 3,841. Стандартное отклонение $s_{I(o)}$ является приемлемым, и результаты можно использовать для оценки аттестованного значения СОП и стандартной неопределенности от способа установления аттестованного значения для каждого элемента.

Таблица 2

Результат исследования неопределенности от способа установления аттестованного значения СОП

Элемент	Уровень (оператор)	Номер результата								Среднее y_n	Среднее
		1	2	3	4	5	6	7	8		
Селен	1	0,047	0,043	0,045	0,043	0,045	0,044	0,043	0,045	0,044	0,043
	2	0,042	0,039	0,042	0,044	0,043	0,046	0,042	0,041	0,042	
	$s_{l(o)}$ = *0,0075*, s_r = 0,0020										
Азот	1	4,10	4,11	4,03	4,084	3,99	4,10	4,09	4,07	4,07	4,07
	2	4,07	4,03	4,09	4,10	4,08	4,07	4,06	4,11	4,08	
	$s_{l(o)}$ = *0,129*, s_r = 0,035										
Фосфор	1	0,69	0,67	0,70	0,68	0,69	0,67	0,70	0,68	0,685	0,69
	2	0,68	0,70	0,69	0,71	0,70	0,68	0,69	0,70	0,694	
	$s_{l(o)}$ = *0,046*, s_r = 0,011										
Калий	1	2,95	2,86	2,85	2,86	2,85	2,88	2,87	2,88	2,87	2,88
	2	2,88	2,87	2,89	2,88	2,91	2,90	2,89	2,86	2,89	
	$s_{l(o)}$ = *0,097*, s_r = 0,034										

Рассчитали неопределенность, связанную с установлением аттестованного значения СОП: для селена – u_{char} = 0,0105, для азота – u_{char} = 0,159, для фосфора – u_{char} = = 0,086 и калия – u_{char} = 0,13.

Оценку ***неопределенности от неоднородности*** (u_h) СОП для каждого элемента провели в соответствии с [14] по формуле:

$$u_h = \sqrt{\frac{(\overline{SS}_H - \overline{SS}e)}{J}} \cdot \frac{M_0}{M}$$

или $u_h = 1/3\sqrt{\overline{SS}e} \cdot \frac{M_0}{M}$ (если $\overline{SS}_H < \overline{SS}_e$),

где M_o – масса каждой пробы СОП (0,5 г);

M – наименьшая представительная проба СОП (0,2 г);

$\overline{SS}_e$ – средние квадраты отклонений результатов измерений селена от средних значений для каждой пробы;

$\overline{SS}_H$ – средние квадраты отклонений результатов измерений элементов от средних значений между пробами;

J – число многократных измерений.

Для определения количества отбираемых проб СОП необходимо найти отношение:

$$Q = U_{доп} / S_{мви},$$

где $U_{доп}$ – допускаемое значение расширенной неопределенности;

$S_{мви}$ – стандартное отклонение повторяемости.

Для селена Q = 2,2 ($S_{мви}$ = 0,009, $U_{доп}$ = 0,020), для азота Q = 3,3 ($S_{мви}$ = 0,12, $U_{доп}$ = 0,40), для фосфора Q = 2,1 ($S_{мви}$ = 0,07, $U_{доп}$ = 0,15), для калия Q = 3,0 ($S_{мви}$ = 0,10, $U_{доп}$ = 0,30).

По [14] нашли число отбираемых проб (n) для оценки неопределенности от неоднородности. Для селена, фосфора и калия n = 13, для азота n = 11 при фиксированном числе многократных измерений J = 4. Рассчитали среднеарифметические значения $\overline{y}$ всех $N J$ результатов измерений для каждого элемента (табл. 3).

Вычислили сумму квадратов отклонений результатов измерений от средних значений для каждой пробы $SS_e = \sum_{n=1}^{N}\sum_{j=1}^{J}(x_{nj} - \overline{x_n})^2$ и сумму квадратов отклонений средних результатов для каждой пробы от среднего арифметического всех результатов $SS_H = j\sum_{n=1}^{N}(\overline{x}_n - \overline{x})^2$.

Для селена SS_e = 0,0011, SS_H = 0,00034, для азота SS_e = 0,24, SS_H = 0,078, для фосфора SS_e = 0,044, SS_H = 0,010, для калия SS_e = 0,15, SS_H = 0,047.

Вычислили средние квадраты отклонений результатов измерений от средних значений для каждой пробы $\overline{SS}_e$ = = $\overline{SS}_e/[N(J-1)]$ и между пробами $\overline{SS}_H = \overline{SS}_H/(N-1)$. Для селена $\overline{SS}_e$ = 0,0000277, $\overline{SS}_H$ = 0,0000282, для азота $\overline{SS}_e$ = 0,0074, $\overline{SS}_H$ = 0,0078, для фосфора $\overline{SS}_e$ = 0,00026, $\overline{SS}_H$ = 0,00037, для калия $\overline{SS}_e$ = 0,0037, $\overline{SS}_H$ = 0,0039.

Таблица 3

Результаты исследования неопределtнности от неоднородности СОП при определении селена, азота, фосфора и калия

Номер пробы	Номер результата				$\overline{y}_{j(средн.)}$
	1	2	3	4	
Селен					
1	0,044	0,039	0,046	0,044	0,043
2	0,045	0,054	0,039	0,048	0,047
3	0,035	0,044	0,046	0,048	0,043
4	0,039	0,039	0,036	0,051	0,041
5	0,037	0,055	0,052	0,042	0,047
6	0,045	0,057	0,042	0,041	0,046
7	0,048	0,044	0,038	0,043	0,043
8	0,052	0,046	0,044	0,049	0,048
9	0,042	0,042	0,050	0,045	0,045
10	0,042	0,044	0,039	0,033	0,040
11	0,044	0,045	0,044	0,045	0,045
12	0,044	0,043	0,045	0,043	0,044
13	0,033	0,040	0,036	0,048	0,039
$y_{n(средн.)}$	0,042	0,046	0,043	0,045	**0,044**
Азот					
1	4,05	4,15	4,05	3,97	4,05
2	4,15	4,13	4,04	4,07	4,10
3	4,09	3,92	4,15	4,01	4,04
4	4,11	3,95	4,05	4,09	4,05
5	4,06	4,13	4,09	4,15	4,11
6	4,14	4,05	3,77	4,18	4,04
7	4,09	4,15	4,06	4,18	4,12
8	3,98	4,16	4,18	4,05	4,09
9	4,00	4,18	4,19	4,09	4,11
10	4,09	3,95	3,92	3,93	3,97
11	4,04	4,12	4,08	4,10	4,09
$y_{n(средн.)}$	4,07	4,08	4,05	4,08	**4,07**
Фосфор					
1	0,68	0,70	0,71	0,69	0,69
2	0,71	0,69	0,67	0,67	0,69
3	0,71	0,69	0,71	0,69	0,70
4	0,68	0,68	0,70	0,71	0,69
5	0,69	0,71	0,71	0,69	0,70
6	0,71	0,70	0,72	0,70	0,71
7	0,72	0,73	0,71	0,69	0,71
8	0,72	0,68	0,67	0,71	0,69

Окончание таблицы 3

Номер пробы	Номер результата				$\overline{y}_{j(\text{средн.})}$
	1	2	3	4	
9	0,71	0,70	0,72	0,68	0,70
10	0,70	0,69	0,71	0,71	0,70
11	0,71	0,66	0,69	0,68	0,68
12	0,68	0,69	0,71	0,67	0,69
13	0,69	0,70	0,67	0,66	0,68
$y_{n(\text{средн.})}$	0,70	0,69	0,70	0,69	**0,70**
Калий					
1	2,79	2,88	2,76	2,96	2,85
2	2,86	2,98	2,83	2,92	2,90
3	2,81	2,90	2,89	2,83	2,86
4	2,78	2,88	2,93	2,77	2,84
5	2,84	2,84	2,94	2,97	2,90
6	2,78	2,81	2,91	2,90	2,85
7	2,85	2,97	2,89	2,86	2,89
8	2,92	2,88	2,95	2,79	2,89
9	2,95	2,90	2,88	2,93	2,91
10	2,80	2,84	2,84	2,94	2,85
11	2,76	2,87	2,81	2,91	2,83
12	2,95	2,87	2,97	2,89	2,92
13	2,95	2,90	2,88	2,93	2,91
$y_{n(\text{средн.})}$	2,85	2,89	2,88	2,89	**2,88**

Рассчитали неопределенность от неоднородности для селена u_h = 0,00057, для азота u_h = 0,025, для фосфора u_h = 0,013, для калия u_h = 0,016.

Оценку ***стандартной неопределенности от нестабильности (u_{stab})*** в момент времени t провели в соответствии с [14] по формуле: $u_{stab} = s_a \times t$, где s_a – стандартное отклонение коэффициента скорости изменения результатов определения элементов в СОП в условиях промежуточной прецизионности (a) в момент времени (t).

Для оценки неопределенности от нестабильности за период исследования стабильности СОП определили число измерений по [14] для каждого элемента, которое зависит от соотношения $\sigma_{I/(\tau)}/U_{доп}$, где $U_{доп}$ – допускаемое значение расширенной неопределенности аттестованного значения СОП; $\sigma_{I/(\tau)}$ – оцененное значение стандартного отклонения промежуточной прецизионности. Для селена $\sigma_{I/(\tau)}$ = 0,009, $U_{доп}$ = 0,020, азота $\sigma_{I/(\tau)}$ = 0,13, $U_{доп}$ = 0,40, для фосфора $\sigma_{I/(\tau)}$ = 0,07, $U_{доп}$ = 0,15, для калия $\sigma_{I/(\tau)}$ = 0,10, $U_{доп}$ = 0,30. Получили соотношение $\sigma_{I/(\tau)}$ / $U_{доп}$ для селена = 0,45, для азота = 0,32, для фосфора = 0,47, для калия = 0,33. Для каждого элемента минимальное число определений при исследовании нестабильности СОП равно 4.

В соответствии с [15] продолжительность исследования нестабильности должна быть не менее половины срока годности СО. Исследования стабильности СОП состава капусты пекинской проводили в условиях промежуточной прецизионности в течение 18 месяцев. Периодичность проверки составила 6 месяцев (t = 6). Результаты исследований стабильности СОП на примере селена представлены в табл. 4.

Определили скользящие размахи R_i по формуле $R_i = D_i - D_{i-1}$. Средний скользящий размах для селена R = 0,0012.

Стандартное отклонение разностей результатов s_D вычислили по среднему скользящему размаху R по формуле: $s_D = 0,89 \cdot R = 0,89 \cdot 0,0012 = 0,0011$.

Определили коэффициент a по полученным значениям D_i методом наименьших квадратов по формуле:

Таблица 4

Результат исследования стабильности при определении селена, азота, фосфора и калия в СОП (α = 0,3, t = 6, n = 4)

Элемент	y, мг/кг	d_i	αd_i	$(1-\alpha)D_{i-1}$	D_i	R_i
Селен	0,045	0	0	0	0	–
	0,047	0,003	0,001	0	0,0008	0,0008
	0,039	–0,006	–0,002	0,001	–0,0011	0,0019
	0,050	0,006	0,002	–0,001	0,0009	0,0020
$\overline{y}$ = 0,045						ср = 0,0012
Азот	4,02	0	0	0	0	–
	4,04	0,020	0,006	0	0,0060	0,0060
	4,08	0,060	0,018	0,004	0,0222	0,0162
	4,13	0,110	0,033	0,016	0,0485	0,0263
$\overline{y}$ = 4,07						ср = 0,016
Фосфор	0,69	0	0	0	0	–
	0,70	0,009	0,003	0	0,0027	0,0027
	0,71	0,012	0,004	0,002	0,0055	0,0028
	0,68	–0,010	–0,003	0,004	0,0010	0,0045
$\overline{y}$ = 0,70						ср = 0,0034
Калий	2,79	0	0	0	0	–
	2,81	0,023	0,007	0	0,0069	0,0069
	2,87	0,080	0,024	0,005	0,0290	0,0221
	2,95	0,160	0,048	0,020	0,0683	0,0393
$\overline{y}$ = 2,86						ср = 0,023

$$a = \sum_{n=1}^{n} D_i t_i \Big/ \sum_{i=1}^{n} t_i^2 = -0{,}0029 \,/\, 108 = -0{,}000027.$$

Определили стандартное отклонение s_a коэффициента a по формуле:

$$s_a = \sqrt{s_D^2 \Big/ \sum_{i=1}^{n} t_i^2} = 0{,}000099.$$

Оценили стандартную неопределенность от нестабильности в момент времени t по формуле $u_{stab} = s_a \times t$ = = 0,000099×6 = 0,00059.

Проверили гипотезу об отсутствии тренда. Для проверки гипотезы вычислили отношение $\hat{t}$ по формуле: $\hat{t} = a/s_a$ = –0,000027 / 0,000099 = –0,273.

Сравнили полученное значение $\hat{t}$ = 0,273 с квантилем распределения Стьюдента $t_{0,95(n-1)}$ = 3,182, найденному по [16].

Для селена неравенство $\hat{t} \le t_{0.95}(n-1)$ выполняется, так как значения 0,273 меньше 3,182.

Аналогично проверили гипотезу об отсутствии тренда для азота, фосфора и калия. Значения $\hat{t}$ для азота, фосфора и калия составляют 3,08, 1,78 и 2,97, что меньше 3,182. Неравенство $t \le t_{0.95}(n-1)$ для каждого элемента выполняется.

Тогда гипотезу об отсутствии тренда принимаем.

Следовательно, статистически значимого изменения за период исследования стабильности СОП не обнаружено.

Итого неопределенность от нестабильности для селена u_{stab} = 0,00059, для азота u_{stab} = 0,0083, для фосфора u_{stab} = 0,0017 и калия u_{stab} = 0,012.

По [17] определили срок годности СОП (T) по формуле $T \le U_T / t_{0.95(n-1)} \cdot S_a$, где U_T – допускаемое значение погрешности от нестабильности ($U_T = 2/3 \cdot U_{доп}$); $t_{0,95(n-1)}$ = 3,182. Тогда T = 0,013 / 3,182·0,000099 = = 40 месяцев, или 3 года 4 месяца. Срок годности СОП состава капусты пекинской составляет не более 3 лет.

Для расчета ***суммарной неопределенности*** $u_c(y_i)$ для каждого элемента рассчитали стандартную неопреде-

Этикетка стандартного образца предприятия состава капусты пекинской, МГУТУ им. К.Г. Разумовского

ленность от нестабильности u_{stab}; неопределенность, связанную с установлением аттестованного значения u_{char}; стандартную неопределенность от неоднородности u_h.

Тогда для селена $u_c(\overline{Y}) = \sqrt{u_{char}^2 + u_h^2 + u_{stab}^2} = \sqrt{0{,}0105^2 + 0{,}00057^2 + 0{,}00059^2} = 0{,}010$, для азота $u_c(Y)$ = 0,161, для фосфора $u_c(Y)$ = 0,087 и для калия $u_c(Y)$ = 0,131.

Провели расчет расширенной неопределенности (U) СОП для каждого элемента: $U_{(Se)} = k \cdot u_c(Y_i)$ = 1,65·0,010 = = 0,017; $U_{(N)}$ = 1,65·0,161 = 0,27; $U_{(P)}$ = 1,65·0,087 = 0,14; $U_{(K)}$ = 1,65·0,131 = 0,22.

По результатам исследований получили для каждого элемента установленное аттестованное значение массовой доли элементов в СОП и расширенную неопределенность: для селена 0,044 ± 0,017 мг/кг; для азота 4,09 ± 0,27 %; для фосфора 0,69 ± 0,14 %; для калия 2,87 ± 0,22 %.

В соответствии с [18] окончательный результат аттестации вписан в паспорт (свидетельство) на стандартный образец предприятия состава капусты пекинской СОП 11–2016 МГУТУ. На этикетке указаны наименование материала, номер, год изготовления и срок действия СОП (рис.).

Хранение образцов СОП осуществляется в темном месте при комнатной температуре (+15...+25°С) в герметичной таре.

Выводы

Разработан стандартный образец предприятия МГУТУ им. К.Г. Разумовского состава капусты пекинской с аттестованным содержанием селена, азота, фосфора и калия с нормированным значением неопределенности: селен 0,044 ± 0,017 мг/кг, азот 4,09 ± 0,27 %, фосфор 0,69 ± 0,14 % и калий 2,87 ± 0,22 % в пересчете на абсолютно сухое вещество. СОП предназначен для контроля правильности результатов определения элементного состава при анализе продовольственного сырья растительного происхождения. Наименьшая представительная проба СОП – 0,5 г, срок годности 3 года.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Орлова В.А.* Аналитические автоклавы. Автоклавная пробоподготовка в химическом анализе. М.: ЦИНАО, 2003. 104 с.
2. ГОСТ Р 8.694–2010 ГСИ. Стандартные образцы материалов (веществ). Общие и статистические принципы определения метрологических характеристик (Руководство ISO 35:2006, MOD). М.: Стандартинформ, 2012. 78 с.
3. *Фирсов В.Т., Деньгина С.А., Чупахин Д.А.* Контроль показателей качества и безопасности продукции растениеводства // Инновационные решения регулирования плодородия почв с-х угодий (К 80-летию ВНИИА) / под ред. В.Г. Сычёва. М.: ВНИИА, 2011. С. 213–221.
4. ГОСТ Р 8.871–2014 ГСИ. Стандартные образцы предприятий и отраслей. Общие требования. М.: Стандартинформ, 2015. 16 с.
5. *Орлова В.А., Чупахин Д.А.* Разработка стандартного образца предприятия состава капусты пекинской с аттестованным содержанием селена // Стандартные образцы. 2014. № 2. С. 35–40.
6. Методические указания по проведению комплексного мониторинга плодородия почв земель сельскохозяйственного назначения. М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2003. 240 с.
7. *Горшкова Г.И., Веселитская Т.В.* Методические указания по проведению оперативного внутрилабораторного контроля качества анализа кормов и растений. Изд. 2-е доп. и перераб. М.: ЦИНАО, 1985. 32 с.
8. МИ 3174–2009 ГСИ. Стандартные образцы материалов (веществ). Установление прослеживаемости аттестованных значений. Екатеринбург: УНИИМ, 2009. 44 с.

9. ГОСТ 31707–2012. Продукты пищевые. Определение следовых элементов. Определение общего мышьяка и селена методом атомно-абсорбционной спектрометрии с генерацией гидридов с предварительной минерализацией пробы под давлением (EN 14627:2005). М.: Стандартинформ, 2014. 19 с.
10. ГОСТ 13496.4–93 Межгосударственный стандарт. Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Методы определения содержания азота и сырого протеина. М.: Стандартинформ, 2011. 17 с.
11. ГОСТ 26657–97 Межгосударственный стандарт. Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Метод определения содержания фосфора. Минск: ИПК Издательство стандартов, 1999. 12 с.
12. ГОСТ 30504–97. Межгосударственный стандарт. Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Пламенно-фотометрический метод определения содержания калия. Минск: ИПК Издательство стандартов, 1998. 11 с.
13. *Родионов В.А.* Урожайность и качество продукции гибридов пекинской капусты в зависимости от доз минеральных удобрений: автореф. дис. … канд. с.-х. наук. М.: Издательство РГАУ-МСХА, 2013. 280 с.
14. Р 50.2.058–2007 ГСИ. Оценивание неопределенностей аттестованных значений стандартных образцов. М.: Стандартинформ, 2008. 31 с.
15. *Фридман А.Э.* Основы метрологии. Современный курс. СПб.: НПО «Профессионал», 2008. 284 с.
16. *Пронкин Н.С.* Основы метрологии: практикум по метрологии и измерениям: учеб. пособие для вузов. М.: Логос; Университетская книга, 2007. 392 с.
17. Р 50.2.031–2003 ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Методика оценивания характеристики стабильности. М.: Изд-во стандартов, 2004. 12 с.
18. МИ 2608–2000 ГСИ. Содержание и оформление технической документации на отраслевые стандартные образцы и стандартные образцы предприятий. Общие требования. Екатеринбург: УНИИМ, 2000. 14 с.

The article is received: 11.11.2015
The article is corrected : 22.12.2015

УДК 006.9:53.089.68:635.345
DOI 10.20915/2077-1177-2016-0-3-21-31

REFERENCE MATERIAL CERTIFICATION OF CHINESE CABBAGE COMPOSITION FOR SELENIUM, NITROGEN, PHOSPHORUS AND POTASSIUM CONTENT

D.A. Chupakhin, V.A. Orlova, Yu.A. Karpov

Moscow State University of Technologies and Management named after K.G. Razumovskiy
Russian Federation, 109004, Moscow, ul. Zemlyanoj Val, 73
E-mail: dachupahin@yandex.ru

Rationale. *The reference material of composition with the established metrological characteristics including a certified value and an expanded uncertainty is necessary to ensure an effective accuracy and precision control of results of element composition determination in food ingredients and products.*
This paper represents the development of a reference material of food crop composition for selenium, nitrogen, phosphorus and potassium content.
Methods. *To identify the selenium the hybrid atomic absorption method was used, to identify the nitrogen and phosphorus the photometric method was used, to determine the potassium flame-photometric method was used. When determining the metrological characteristics of the reference material the Russian national instructions and recommendations MI 3174-2009 and P 50.2.058-2007 were applied.*
Results. *Based on the research findings the reference material of Chinese cabbage composition with a certified value and an expanded uncertainty was developed: for selenium 0.044 ± 0.017 mg/kg; for nitrogen 4.09 ± 0.27 %; for phosphorus 0.69 ± 0.14 %; for potassium 2.87 ± 0.22 %.*

Key words: reference materials, uncertainty evaluation, selenium, nitrogen, phosphorus, potassium.

When quoting reference: Chupakhin D.A., Orlova V.A., Karpov Yu.A. Attestatsiia standartnogo obraztsa predpriiatiia sostava kapusty pekinskoj na soderzhanie selena, azota, fosfora i kaliia [Reference material certification of chinese cabbage composition for selenium, nitrogen, phosphorus and potassium content]. *Standartnye obrazcy – Reference materials*, 2016, No. 3, pp. 21–31. DOI 10.20915/2077-1177-2016-0-3-21-31. (In Russian).

REFERENCES

1. Orlova V.A. *Analiticheskie avtoklavy. Avtoklavnaia probopodgotovka v khimicheskom analize* [Analytic autoclaves. Autoclave sample preparation in chemical analysis]. Moscow, CINAO Publ., 2003, 104 p.
2. GOST R 8.694–2010 (Rukovodstvo ISO 35:2006, MOD) GSI. Standartnye obraztsy materialov (veshchestv). Obshchie i statisticheskie printsipy opredeleniia metrologicheskikh kharakteristik [State system for ensuring the uniformity of measurements. Standard reference materials (substances). General statistical principles of determination of metrological characteristics]. Moscow, Standartinform Publ., 2012, 78 p. (In Russian).
3. Firsov V.T., Dengina S.A., Chupahin D.A. Kontrol pokazatelej kachestva i bezopasnosti produktsii rastenievodstva [Quality and control of plant product safety]. *Innovatsionnye resheniia regulirovaniia plodorodiia pochv selkhozugodij* [Innovative decisions of the regulation of soil fertility of farm lands]. Moscow, 2011, pp. 213–221. (In Russian).
4. GOST R 8.871–2014 GSI. Standartnye obraztsy predpriiatij i otraslej. Obshchie trebovaniia [State system for ensuring the uniformity of measurements. In house reference materials, reference materials of the branches. The general requirements]. Moscow, Standartinform Publ., 2015, 16 p. (In Russian).
5. Chupakhin D.A., Orlova V.A. Razrabotka standartnogo obraztsa predpriiatiia sostava kapusty pekinskoj s attestovannym soderzhaniem selena [Development of in-plant reference material for composition of chinese cabbage with certified selenium content]. *Standartnye obrazcy – Reference materials*, 2014, No. 2, pp. 35–40. (In Russian).
6. Metodicheskie ukazaniia po provedeniiu kompleksnogo monitoringa plodorodiia pochv zemel' selskokhoziajstvennogo naznacheniia [Methodology guidelines for complex monitoring of soil fertility of farm lands]. Moscow, FGNU «Rosinformagroteh» Publ., 2003, 240 p. (In Russian).
7. Gorshkova G.I., Veselitskaja T.V. Metodicheskie ukazaniia po provedeniiu operativnogo vnutrilaboratornogo kontrolia kachestva analiza kormov i rastenij [Методические указания по проведению оперативного внутрилабораторного контроля качества анализа кормов и растений]. CINAO Publ., 1985, 32 p. (In Russian).
8. MI 3174–2009 GSI. Standartnye obraztsy materialov (veshchestv). Ustanovlenie proslezhivaemosti attestovannykh znachenij [State system for ensuring the uniformity of measurements. Reference materials. Traceability determination of certified values]. Ekaterinburg, UNIIM Publ., 2009, 44 p. (In Russian).
9. GOST 31707–2012. Produkty pishchevye. Opredelenie sledovykh ėlementov. Opredelenie obshchego mysh'iaka i selena metodom atomno-absorbtsionnoj spektrometrii s generatsiej gidridov s predvaritel'noj mineralizatsiej proby pod davleniem (EN 14627:2005). [Foodstuffs. Determination of trace elements. Determination of total arsenic and selenium by hydride generation atomic absorption spectrometry (HGAAS) after pressure digestion]. Moscow, Standartinform Publ., 2014, 19 p. (In Russian).
10. GOST 13496.4–93 Mezhgosudarstvennyj standart. Korma, kombikorma, kombikormovoe syr'ë. Metody opredeleniia soderzhaniia azota i syrogo proteina [Fodder, mixed fodder and animal Iced raw stuff. Methods of nitrogen and crude protein determination]. Moscow, Standartinform Publ., 2011, 17 p. (In Russian).
11. GOST 26657–97 Mezhgosudarstvennyj standart. Korma, kombikorma, kombikormovoe syr'ë. Metod opredeleniia soderzhaniia fosfora [Fodders, mixed fodders, mixed fodder raw materials. Methods for determination of phosphorus content]. Minsk, IPK Izdatelstvo standartov, 1999, 12 p. (In Russian).
12. GOST 30504–97. Mezhgosudarstvennyj standart. Korma, kombikorma, kombikormovoe syr'ë. Plamenno-fotometricheskij metod opredeleniia soderzhaniia kaliia [Fodders, mixed fodders and mixed fodder raw materials. Flame photometric method for determination of potassium content]. Minsk, IPK Izdatelstvo standartov, 1998, 11 p. (In Russian).
13. Rodionov V.A. *Urozhajnost' i kachestvo produktsii gibridov pekinskoj kapusty v zavisimosti ot doz mineral'nykh udobrenij.* Avtoref. diss. … kand. s.-kh. nauk. [Productivity and quality of Chinese cabbage hybrid products depending on fertilizer quantity. Dr.sc. agr.]. Moscow, 2013, 280 p.
14. R 50.2.058–2007 GSI. Otsenivanie neopredelënnostej attestovannykh znachenij standartnykh obraztsov [Uncertainty evaluation of certificated values of reference materials]. Moscow, Standartinform Publ., 2008, 31 p.
15. Fridman A.Je. *Osnovy metrologii. Sovremennyj kurs* [Metrology basis.Current course]. St. Petersburg, NPO «Professional» Publ., 2008, 284 p.
16. Pronkin N.S. *Osnovy metrologii: praktikum po metrologii i izmereniiam: uchebnoe posobie dlia vuzov* [Metrology basis: workshop on metrology and measurements: manual for graduated students]. Moscow, Universitetskaia kniga Publ., 2007, 392 p.
17. R 50.2.031–2003 GSI. Standartnye obraztsy sostava i svojstv veshchestv i materialov. Metodika otsenivaniia kharakteristiki stabil'nosti [State system for ensuring the uniformity of measurements. Reference materials of composition and properties of substance and materials. Procedure to evaluate the stability]. Moscow, Izdatel'stvo standartov, 2004, 12 p. (In Russian).
18. MI 2608–2000 GSI. Soderzhanie i oformlenie tekhnicheskoj dokumentatsii na otraslevye standartnye obraztsy i standartnye obraztsy predpriiatij. Obshchie trebovaniia [Content and preparation of technical documentation for industrial and enterprises reference materials. General Requirements]. Ekaterinburg, UNIIM Publ., 2000, 14 p.